

## 遍歴電子反強磁性体 (Mn, Fe)<sub>3</sub> Si の磁性の研究

著者	三木 寛之
号	40
学位授与番号	1498
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38410">http://hdl.handle.net/10097/38410</a>

氏名・（本籍）	三 木 寛 之
学位の種類	博士（理 学）
学位記番号	理博第1498号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学位論文題目	遍歴電子反強磁性体 (Mn, Fe) <sub>3</sub> Si の磁性の研究
論文審査委員	(主査) 教授 遠 藤 康 夫 教授 山 口 泰 男, 教授 本 河 光 博

## 論 文 目 次

### 第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 研究の背景
- 1.3 本研究の目的

### 第2章 試料作成

- 2.1 多結晶試料
- 2.2 単結晶試料

### 第3章 中性子散乱

- 3.1 概観
- 3.2 干渉性弾性散乱
- 3.3 干渉性非弾性散乱

### 第4章 実験方法

- 4.1 X線回折
- 4.2 磁化測定
- 4.3 中性子回折
- 4.4 中性子散乱

### 第5章 多結晶試料による静的測定の結果

- 5.1 格子定数
- 5.2 結晶構造
- 5.3 磁気構造
- 5.4 電子状態
- 5.5 磁気構造の安定性
- 5.6 多結晶試料による静的測定のまとめ

### 第6章 中性子非弾性散乱実験の結果

- 6.1 測定条件

- 6.2 分子場近似によるスピン波分散関係
  - 6.3 測定結果の概観
  - 6.4 散乱断面積
  - 6.5 反強磁性磁気励起
  - 6.6 強磁性磁気励起
  - 6.7 中性子非弾性散乱実験のまとめ
- 第7章 総括

## 論文内容要旨

### 序 論

金属間化合物における Mn の 3 d 電子は遍歴性から局在性まで多様な電子状態を取り、この性質は磁性に顕著に現れることから多くの研究者の興味を引きつけてきた。

遷移金属珪化物  $\text{Mn}_3\text{Si}$  はこれらの Mn 物質群の 1 つである。 $\text{Mn}_3\text{Si}$  は一様帯磁率  $\chi_0$  の温度変化が Curie-Weiss (C-W) 則に従わない遍歴電子反強磁性体の一つであり、これがどの様にして C-W 則に移行するのか興味を持たれている。また、この物質は磁気励起においても特徴的であり、波数ベクトルの小さい範囲では  $\hbar\omega = cq$  と仮定される分散関係の傾き  $c$  が有限の値をもつ磁気励起の分散関係を示しているが、波数ベクトルの大きい範囲では分散関係の傾きが無限大になるなど、励起エネルギーの高い領域の磁気励起が逆空間で狭い範囲に存在しているなどの特異性を持っている。

3 d 遷移金属元素化合物の反強磁性磁気励起については、 $\text{Mn}_3\text{Si}$  と同様にスピン波分散の勾配が異常に急峻なものが最近見つかっている。この様な磁気励起を示す物質として、電気伝導を示す  $\text{V}_2\text{O}_3$ 、超伝導現象と磁性の関連について関心が持たれている  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 、スピン密度波 (SDW) を示し遍歴電子反強磁性体の典型例として広く研究が行われている bcc Cr 等がその具体例として挙げられる。これらの急峻なスピン波分散関係の勾配はかなり普遍的な現象として注目されているが通常の理論では説明が難しく、更に実験的な困難さ等から報告例が少ないために定性的にも解釈出来ない部分が残っている。

本研究ではこれらの背景をふまえ、遍歴電子反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Si}$  及び  $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}$  系のこの様な特異な磁性に着目し、静的、動的な実験手法を用いて系統的な実験を行った。具体的には磁気構造と磁気励起の温度変化、組成変化の比較を行うことにより、 $\text{Mn}_3\text{Si}$ 、 $\text{Mn}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$  において観測された奇妙なスピン波分散曲線とこの系での磁性との関係を明らかにすることを目的にしている。

### 多結晶試料による静的測定の結果

$\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 、 $\text{Mn}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Si}$  の多結晶試料について行われた系統的な静的測定 (X線回折、磁化測定、中性子回折) の結果からそれぞれの結晶構造及び磁気構造について以下の知見を得た。

- 1)  $\text{DO}_3$  型の結晶構造である  $\text{Mn}_3\text{Si}$  の Mn を遷移金属原子 Cr, Fe で置換した場合、それぞれの原子は結晶学的に異なる 2 つの Mn サイトに選択的に置き換わることを見出した。 $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}$  では  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $\text{Mn}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Si}$  では  $0 \leq y \leq 1.2$  の組成範囲で選択則が適応可能であり、 $\text{Mn}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Si}$  系全体としては  $\text{L}2_1$  型の結晶構造を成すことを示した。
- 2)  $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}$  では  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $\text{Mn}_{3-y}\text{Fe}_y\text{Si}$  では  $0 \leq y \leq 1.2$  の組成範囲全域で反強磁性を示し、磁気モーメントが (111) 面内で強磁性的に配列し [111] 方向に反強磁性的に結合する磁気構造を明らかにした。また  $\text{Mn}_3\text{Si}$  において見出されていた長周期磁気構造は  $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}$  では  $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $\text{Mn}_{3-y}$

Fe<sub>y</sub>Si では  $0 \leq y \leq 0.1$  の非常に狭い組成範囲にのみ現れることを示した。

これらの結果により、Mn<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Si の全組成範囲の磁気相図が明らかになった。

3) Mn<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Si の  $0.4 \leq y \leq 1.2$  の組成範囲について、常磁性逆帯磁率の温度依存性が C-W 則に近い直線を示し、 $\theta_F$  の組成変化から Fe の置換は系の相互作用を強磁性的に変化させることに寄与し磁気モーメントの大きさには影響しないことを示した。

また、中性子回折より求めたサイト II の Mn 原子の磁気モーメントが非常に小さいことから、サイト I の Mn 原子の磁気モーメントが原子に比較的局在しているものと解釈して一般的なフーリエ変換による分子場近似によって交換相互作用係数を見積った。この近似により、中性子回折によって求めた磁気構造が安定であることを示し、系全体の相互作用が反強磁性的なものから強磁性的なものに変わってゆく過程を導いた。続いて、2つの副格子によるマクロな分子場近似を用いた考察を進めて反強磁性⇒キャント強磁性を示唆する結果を得た。

一方、磁気構造を考える場合にはサイト I の原子の磁気モーメント間の相互作用によって記述される分子場近似が適用可能であり、本系の磁性がサイト I の原子が主導的な役割を果たしていることを述べたが、これに対し強磁場磁化過程の実験によって本系全体の磁性を記述するためには単純化した分子場近似では不十分であることが示され、高次の分子場近似あるいは遍歴電子モデルによる解釈の必要性を指摘した。

#### 単結晶試料による中性子非弾性散乱実験の結果

##### 1) 分子場近似に基づく反強磁性スピン波分散関係の予想及びその検証

サイト I 原子間の交換相互作用係数を用いた分子場近似の描像がどこまで正しいかをスピン波分散関係の測定で検証した。ここでは局在電子模型がよく成り立っていると思われる  $y=1.0$  (Mn<sub>2</sub>FeSi) について分子場近似より求めたスピン波分散曲線と実測とを比較したが、このスピン波分散曲線では実測の磁気励起を全く説明できないことが解った。

##### 2) Mn<sub>3</sub>Si, Mn<sub>2.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>Si に見出されていた逆格子点 $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)$ 周辺の特異な磁気励起に対し様々な新しい知見を得た。

Mn<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>Si 系の磁気励起について、Tomiyoshi 等による反強磁性スピン波励起モデル単独による解釈では  $\Gamma_4$  が大きすぎることを示した。つまり、スピン波の寿命が非常に短く、スピン波として記述するには適当ではないように思われる。そこで、逆格子点  $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)$  直上にガウス型の散乱断面積を持つ磁気励起を従来のスピン波励起モデルによる散乱に加え、励起エネルギーの低い領域の磁気励起スペクトルについて定量的な解析を行った。これによって、Mn<sub>2.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>Si で“円錐型”から“円筒型”の分散関係に変わると考えていた磁気励起が、低い励起エネルギーではスピン波励起とガウス型の散乱断面積で表される磁気励起の2種類の散乱の寄与によるものであることを初めて指摘した。また、高い励起エネルギー領域ではスピン波分散関係は成り立たず、励起エネルギーに対して空間的に変化しない逆空間に局在する磁気励起モードが存在していることを明らかにした。

Mn<sub>2</sub>FeSi においても同様の方針で解析を行い、逆空間上で Mn<sub>2.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>Si よりさらに狭い範囲に限られている磁気励起が高い励起エネルギーにまで存在することを示した。

ここでは、逆格子点  $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right)$  周辺の Gauss 関数型の磁気励起がかなり広い組成範囲で観測されること、これらの磁気 Bragg 点直上の Gauss 関数型の磁気励起が遍歴電子反強磁性体における Stoner 励起である可能性を考察した。1), 2) の結果及び静的測定の結果から、この系の反強磁性の記述に

は全体として遍歴電子的取り扱いの必要な系であることが解った。

また、静的な磁気構造がキャント強磁性を示す  $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{1.6}\text{Si}$  でも逆格子点  $\left(\frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{3}{2}\right)$  周辺の磁気励起は観測され、励起の温度依存性及び空間依存性から反強磁性磁気相関を示す磁気励起であることを見出した。

3)  $\text{Mn}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{1.6}\text{Si}$  の散乱スペクトルの逆格子点 (111) 上にパラボリックな分散を持つ磁気励起が発見された。このうち  $\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{1.6}\text{Si}$  の磁気励起については励起エネルギーが高い範囲 ( $\sim 20\text{meV}$ ) にまでエネルギー分散を示唆する励起が観測されている。この磁気励起は先の反強磁性磁気励起とは異なり分散を示すピーク対が明確に分離しており、逆格子点 (111) 直上に他の散乱の寄与は見られなかった。 $\text{Fe}_3\text{Si}$  との比較によってこれらの励起は磁気モーメント間の強磁性磁気相関を示す励起であることが考えられること、また  $\text{Fe}_3\text{Si}$  側から Mn を入れて行くことにより強磁性相互作用が系統的に弱くなっていることを示した。一方、 $\text{Mn}_2\text{FeSi}$  については系の反強磁性相互作用が強磁性的になっていることにより動的な強磁性相関が観測されていると理解された。

以上により、本系の磁気構造の組成変化が  $\text{Mn}_3\text{Si}$  側で見られる遍歴電子的反強磁性磁気相関と  $\text{Fe}_3\text{Si}$  側で見られる強磁性磁気相関の競合によって決定され、キャント強磁性に近い組成範囲においてはそれぞれの磁気励起が同時に観測されていることを定性的に明らかにした。

## 総 括

本研究では、遍歴電子反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Si}$  及び  $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}$  系の特異な磁性を、磁気構造と磁気励起の温度変化、組成変化の比較を行うことにより明らかにした。

また、本研究は遍歴電子反強磁性体の系統的な研究という位置づけにあり、静的にも動的にも統一した解釈をした点で意味があると言える。更に、反強磁性 Stoner 励起の存在の可能性を実験的にはじめて主張し、今後のこの分野の研究に新しい方向性を示したことも本研究の成果である。

## 論文審査の結果の要旨

三木寛之提出の論文は遍歴電子反強磁性体の一つとされている  $\text{Mn}_3\text{Si}$  の磁性の解明のためにその周辺の物性研究を行った結果を纏めたものである。 $\text{Mn}_3\text{Si}$  は Mn 原子が単位結晶格子の 2 種類の違ったサイトに位置し、かつ磁気モーメントの値も二つのサイトで極端に異なる複雑な構造をもつ。また格子と非整合な周期の反強磁性磁気オーダーを示すことも解っているが、一連の不可思議な磁性の起源は多分にこの物質のバンド構造に起因するものと予想されるので、 $\text{Mn}_3\text{Si}$  に Fe や Cr を置換しバンド効果を調べることが重要であると予想した。実験の結果、 $\text{Mn}_3\text{Si}$  の非整合反強磁性構造は  $\text{Mn}_3\text{Si}$  付近の狭い領域にのみ存在する特殊な相であること、この磁気構造は磁気モーメントが周期的にその大きさを変化させるスピン密度波であることなどを確認した。Fe を置換すると、その Fe はサイト II と定義された場所に選択的に入ること、及びサイト I の Mn の磁気モーメントは Fe の置換には殆ど無関係である事などを突き止めた。しかしながら磁気オーダーは Fe の量の増加によって反強磁性が弱くなり、スピンが反強磁性からキャントした状態を経て、遂には強磁性へと連続的に移り変わることが見いだされた。またその領域での中性子非弾性散乱によるスピンドイナミックスは、本質的に  $\text{Mn}_3\text{Si}$  で観測された大きなスピン波速度を持つような磁気励起が Fe の濃度には無関係に観測されるような振る舞いを示す特徴を持つ。但し Fe の濃度が増えるとスピんキャントに伴う強磁性的なスピン波も同時に観測された事も特筆に値する。

この結果は、サイト I の Mn がこの系の磁性の主役を演じること、サイト II はサイト I 間の磁気相互作用に大きな影響をもたらす、本来の  $\text{Mn}_3\text{Si}$  のバンド構造にも寄与しないことなど初めの予想を覆す知見が得られた事になる。三木寛之は、誠実に実験をすることによって全く予想とは異なる重要な結果を得る一定の成果を上げ、今後の金属磁性研究に足跡を残す事となった。同時に自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することをこの論文によって示した。依って三木寛之提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。